

(51)

Int. Cl.:

C 07 c, 101/54

C 08 g, 41/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.:

12 q, 6/02

39 b5, 41/04

(10)

Offenlegungsschrift 2064 305

(11)

Aktenzeichen: P 20 64 305.4

(21)

Anmeldestag: 29. Dezember 1970

(22)

Offenlegungstag: 6. Juli 1972

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Kernalkylierte Anthranilsäureester

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt. Freitag, Dieter, Dr.; Krimm, Heinrich, Dr.; 4150 Krefeld; Boic, Immo, Dr., 5000 Köln-Flittard

2064305

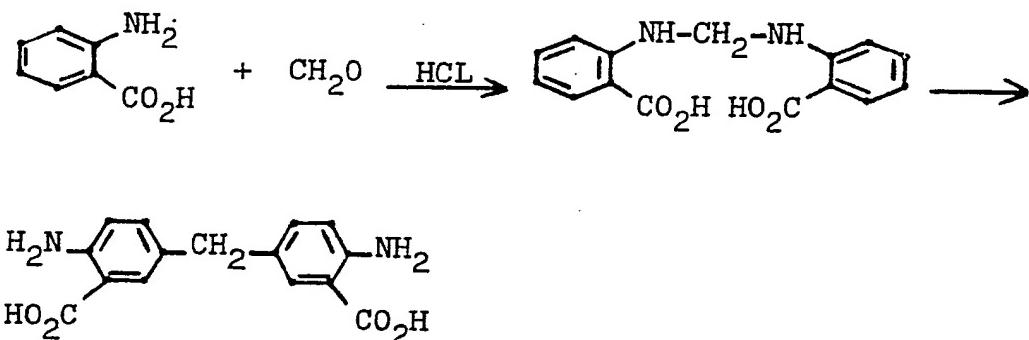
FARBENFABRIKEN BAYER AG

LEVERKUSEN-Bayerwerk 28. DEZ. 1970
Patent-Abteilung
Sdt/Wi.

Kernalkylierte Anthranilsäureester

Die Erfindung betrifft kernalkylierte Anthranilsäureester.

Bekannt ist die Umsetzung von Formaldehyd mit Anthranilsäure über die Zwischenstufe der am Stickstoff alkylierten Verbindung zur 5,5'-Methylenbisanthranilsäure.

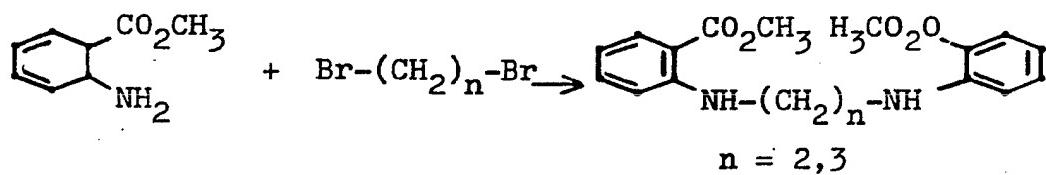


Nach der deutschen Patentschrift 930 409 wird zur Erzielung guter Ausbeuten an 5,5'-Methylenbisanthranilsäure ein Überschuß an Salzsäure, bezogen auf die eingesetzte Anthranilsäure, und eine Reaktionstemperatur von etwa 50 - 60 °C empfohlen.

Unter diesen Bedingungen ist Anthranilsäure nur mit dem hochreaktiven Formaldehyd nicht aber mit Olefinen oder tertiären

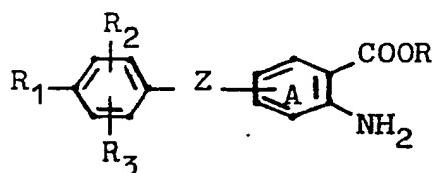
9

Alkoholen am Kohlenstoff alkylierbar, da der aromatische Kern der Anthranilsäure durch die Carboxylgruppe stark desaktiviert ist. So erhält man trotz einer gegenüber der Umsetzung mit Formaldehyd gesteigerten Reaktionstemperatur von 140 - 150 °C mit 1,2-Dibromäthan oder 1,3-Dibrompropan und Anthranilsäuremethylester nur ein N,N'-Alkylierungsprodukt, eine Umlagerung in gewünschtem Sinne bleibt aus [Rec. trav. chim. 61, 486 und 494 (1942)].



Nach dem Stand der Technik war demnach eine C-Alkylierung eines in seiner Reaktivität gegenüber aromatischen Aminen geschwächten Anthranilsäureesters mit Verbindungen der weiter unten angegebenen allgemeinen Formel A (vgl. Seite 5) nicht zu erwarten.

Gegenstand der Erfindung sind kernalkylierte Anthranilsäureester der allgemeinen Formel



worin

R C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl,

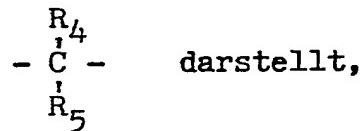
R_1 Wasserstoff, OH, O-Alkyl (C_1-C_{18}) oder
NH-CO-Alkyl (C_1-C_{17}) bedeuten,

R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können, in o-
oder m-Stellung zu R_1 stehen und Wasserstoff,
 C_1-C_{18} -Alkyl, O-Alkyl (C_1-C_{18}) oder Halogen
bedeuten,

2064305

3

Z in o- oder p-Stellung zur Aminogruppe des Kerns A steht und die Gruppierung



worin

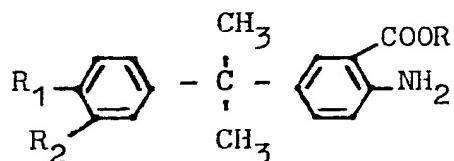
R_4 C_1-C_{18} -Alkyl, und

R_5 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl oder Aryl ist, oder

R_4 und R_5 gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen Ring darstellen,

wobei, wenn R_4 und R_5 beide CH_3 sind, R_1 nicht Wasserstoff oder OH sein kann.

Derartige kernalkylierte Anthranilsäureester sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel



worin

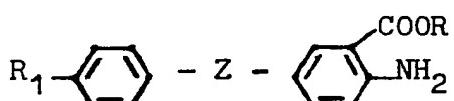
R C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl,

R_1 O-Alkyl (C_1-C_{18}) oder NH-CO-Alkyl (C_1-C_{17}), und

R_2 Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, O-Alkyl (C_1-C_{18}) oder Halogen

bedeuten,

und der allgemeinen Formel



worin

4

- R C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,
 R₁ Wasserstoff oder OH, und
 Z die Gruppierung

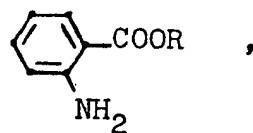
$\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ - C - \\ | \\ R_5 \end{array}$ bedeuten,

worin

- R₄ C₁-C₁₈-Alkyl, und
 R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl
 bedeuten, oder
 R₄ und R₅ gemeinsam mit dem C-Atom, an
 das sie gebunden sind, einen
 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen Ring darstellen,
 wobei R₄ und R₅ nicht beide gleichzeitig
 CH₃ sein können.

Verbindungen mit den oben angegebenen allgemeinen Formeln sind bisher nicht bekannt geworden.

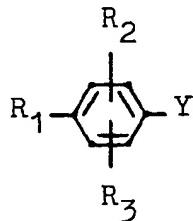
Man erhält die erfundungsgemäßen kernalkylierten Anthranilsäureester, indem man Anthranilsäureester der allgemeinen Formel



worin R C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel A

S



worin

Y α -Hydroxy-isopropyl, α -Cycloalkenyl oder
 α -Alkyl (C_1-C_{17})
 α -C=CH₂ bedeutet und
 α -C-R'

R' für H, C_1-C_4 -Alkyl oder Aryl steht,

R_1 Wasserstoff, OH, O-Alkyl (C_1-C_{18}) oder NH-C-Alkyl
bedeutet,

R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind, sich in o-
oder m-Stellung zum Substituenten R_1 befinden
und Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, O-Alkyl (C_1-C_{18})
oder Halogen bedeuten, wobei, wenn Y α -Hydroxy-
isopropyl oder R' CH₃ sind, R_1 nicht Wasserstoff
oder OH sein kann,

in Gegenwart von sauren Tonerden bei Temperaturen von 100 -
235 °C umsetzt.

Zur Herstellung der erfundungsgemäßen kernalkylierten Anthra-
nilsäureester geeignete Alkylierungsmittel sind beispiels-
weise Styrol, Isopropenylbenzole, wie p-Amino-isopropenyl-
benzol, N-(p-Isopropenyl-phenyl)-stearyl amid, N-(p-Iso-
propenyl-o-methoxy-phenyl)-stearyl amid, N-(p-Isopropenyl-o-
methyl-phenyl)-stearyl amid, N-(p-Isopropenyl-o-chlor-phenyl)-
stearyl amid, N-(p-Isopropenyl-o-brom-phenyl)-stearyl amid
- die bisher nicht in der Literatur beschriebenen Stearyl-
amide können aus den entsprechenden p-Amino-isopropenyl-
benzolderivaten (Herstellung gemäß der deutschen Patent-
schrift 1 191 363) und Stearylchlorid hergestellt werden -
2-(p-Hydroxyphenyl)-2-but en, 2-(p-Hydroxyphenyl)-2-penten,

2064305

6

α -(p-Hydroxyphenyl)-styrol, 1-(p-Hydroxyphenyl)-1-isobuten,
p-Cyclohexenylphenol (Herstellung gemäß der deutschen Aus-
legeschrift 1 235 894), p-Dodecyloxy-isopropenylbenzol,
p-Tetradecyloxy-isopropenylbenzol, p-Cetoxy-isopropenyl-
benzol, dimeres p-Cetoxy-isopropenylbenzol, α -Hydroxy-p-
nitroisopropylbenzol und Gemische all dieser Verbindungen.

Als Anthranilsäureester eignen sich 2-Aminobenzoesäureester, die über eine freie o- oder p-Position in bezug auf die Aminogruppe verfügen, wie Anthranilsäuremethyl-, -äthyl-, -propyl-, -butyl- und -phenylester und Gemische dieser Verbindungen.

Das Molverhältnis von Alkylierungsmittel zu Anthranilsäure-ester liegt vorzugsweise zwischen etwa 1:3 und etwa 1:10. Es können jedoch auch größere oder kleinere Verhältnisse gewählt werden.

Geeignete Katalysatoren sind Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und p-Toluolsulfonsäure. Besonders vorteilhaft sind Tonerden, wie Bentonite, Zeolithe und Montmorillonite, die zusätzlich mit Mineralsäuren aktiviert sind. Die Katalysatormenge kann zwischen 0,5 und 10 Gew.-% des Reaktionsgemisches betragen.

Die Alkylierung kann in Substanz oder in Lösungsmitteln durchgeführt werden. Letzteres empfiehlt sich, wenn das bei der Umsetzung von α -Hydroxy-isopropylbenzolderivaten auftretende Reaktionswasser entfernt werden soll, was durch azeotrope Destillation leicht möglich ist. Geeignete Lösungsmittel sind unter den Reaktionsbedingungen inerte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xybole, o-, m- und p-Dichlorbenzole.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen etwa 100 und 235 °C, vorzugsweise zwischen etwa 140 - 190 °C.

2064305

Die Reaktionszeit lässt sich bei Umsetzung von α -Hydroxy-isopropylbenzolderivaten sehr einfach durch die abgeschiedene Menge Wasser festlegen. Die Reaktionszeit bei Einsatz von Isopropenylbenzolen kann wie die erstgenannte Zeit gewählt werden. Sie schwanken zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden.

Die Alkylierung lässt sich diskontinuierlich und kontinuierlich durchführen. Die kontinuierliche Verfahrensweise bietet sich wegen der Verwendung von Tonerden als Katalysatoren an.

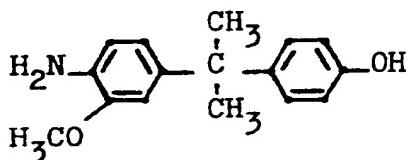
Die Aufarbeitung ist denkbar einfach. Nach Entfernung des Katalysators werden aus dem Reaktionsgemisch das Lösungsmittel und ein Teil des Überschusses an Anthranilsäureester im Vakuum abgedampft, der Rückstand wird dann entweder a) mit Ligroin digeriert, abgesaugt und umkristallisiert oder b) durch Destillation gereinigt.

Die Ausbeuten an kernalkylierten Anthranilsäureestern hängen von der Art der miteinander umgesetzten Komponenten ab, liegen aber im allgemeinen zwischen etwa 70 und etwa 90 % d. Th.

Die erfindungsgemäßen kernalkylierten Anthranilsäureester eignen sich als Viskositätsstabilisatoren bei der Herstellung von Polyamiden sowie für die Herstellung von Azofarbstoffen und Indazolonen, die als Farbkuppler Verwendung finden. Falls die erfindungsgemäßen Produkte als Viskositätsstabilisatoren für Polyamide eingesetzt werden, wird gleichzeitig die Anfärbbarkeit der Polyamide erheblich verbessert. In ihrer oxyäthylierten Form wirken die kernalkylierten Anthranilsäureester als hervorragende Antistatika.

Herstellung der Ausgangsverbindungen über 3 Stufen:

1. Stufe analog dem deutschen Patent 1 217 971



2-(p-Hydroxy-phenyl)-2-(m-methoxy-p-amino-phenyl)-propan

2064305

8

1,23 kg o-Anisidin, 134 g dimeres p-Isopropenylphenol, 200 ml Xylool und 20 g eines Montmorillonit-Katalysators (Bezeichnung "K 20" der Südchemie, München) werden 7,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird vom Katalysator abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert.

Man erhält 149 g (58 % d. Th.) hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 156-157 °C.

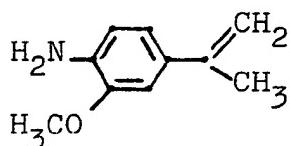
Analyse: C₁₆H₁₉NO₂ (257,32)

Berechnet: N 5,44

Gefunden : N 5,49 - 5,51

2. Stufe analog dem deutschen Patent 1 191 363

a)



o-Methoxy-p-isopropenyl-anilin

138 g 2-(p-Hydroxy-phenyl)-2-(m-methoxy-p-aminophenyl)-propan und 4 g Ca(OH)₂ werden unter Stickstoff aufgeschmolzen und im Hochvakuum in eine gekühlte Vorlage von 0,7 l 4 n NaOH und 300 ml Toluol destilliert.

Zeit: 4,5 Stunden

Badtemperatur : 203 - 232 °C

Innentemperatur : 190 - 218 °C

Übergangstemperatur: 92 - 168 °C

Druck: 0,4 Torr

Als Rückstand bleiben 17 g Harz.

Le A 13 415

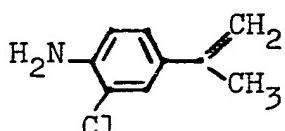
- 8 -

2064305

9

Die Schichten der Vorlage werden getrennt, die Toluolphase wird neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält 49 g (56 % d. Th.) einer gelben Flüssigkeit, die bei einem Druck von 0,07 Torr bei 95 - 98 °C siedet. Das NMR-Spektrum sichert die Struktur.

b)



o-Chlor-p-isopropenylanilin

151 g 2-(p-Hydroxy-phenyl)-2-(m-chlor-p-aminophenyl)-propan (hergestellt nach dem deutschen Patent 1 217 971) und 4 g Ca(OH)₂ werden unter Stickstoff aufgeschmolzen und im Hochvakuum in eine gekühlte Vorlage von 0,7 l 4 n NaOH und 300 ml Toluol destilliert.

Zeit: 8 Stunden

Badtemperatur : 185 - 220 °C

Innentemperatur : 174 - 202 °C

Übergangstemperatur: 76 - 180 °C

Druck: 0,5 - 1,4 Torr

Als Rückstand bleiben 14 g Harz.

Die Schichten der Vorlage werden getrennt, die Toluolphase wird neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält 62 g (64,5 % d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit, die bei einem Druck von 0,07 Torr bei 76 - 80 °C siedet.

Analyse: C₉H₁₀ClN

Berechnet: N 8,36

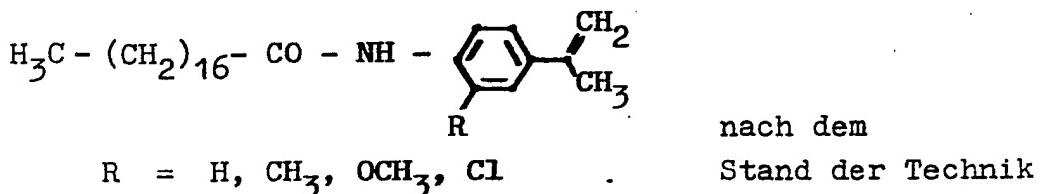
Gefunden : N 8,22 - 8,43

2064305

10

3. Stufe

Allgemeine Herstellungsvorschrift für Verbindungen der allgemeinen Formel



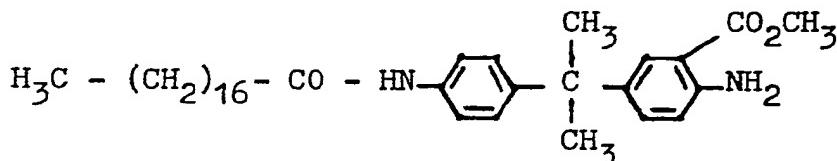
0,3 Mol des nach dem deutschen Patent 1 191 363 (2. Stufe) hergestellten Isopropenylanilins werden in 400 ml Methylenchlorid gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 14 g NaOH in 350 ml Wasser. Unter Rühren werden dann 90,75 g Ste. ,l-chlorid zugetropft, dabei scheidet sich ein farbloses Festprodukt ab. Dieses wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und ausgewogen. Die Umkristallisation erfolgt aus Äthanol. Man erhält danach farblose Kristalle.

R	Ausbeute	Schmelzpunkt (°C)	Analyse	Berechnet N	Gefunden N
H	96,5 %	108 - 109	C ₂₇ H ₄₅ NO	3,51	3,65-3,71
CH ₃	quantitativ	91 - 94	C ₂₈ H ₄₇ NO	3,39	3,04-3,22
OCH ₃	73 %	71 - 72	C ₂₈ H ₄₇ NO ₂	3,26	3,13-3,39
Cl	quantitativ	80	C ₂₇ H ₄₄ ClNO	3,11	3,17-3,40

2064305

11

Beispiel 1



2-4-(Stearoylamido)-phenyl7-2-4-amino-3-methoxy-carbonyl-phenyl7-propan

59,94 g N-(p-Isopropenyl-phenyl)-stearoylamid, 226,5 g Anthranilsäuremethylester und 7 g eines Montmorillonit-Katalysators (Bezeichnung "K 20" der Südchemie, München) werden 6 Stunden auf 170 - 180 °C erhitzt. Nach Absaugen vom Katalysator wird der Überschuß an Anthranilsäuremethylester im Vakuum abdestilliert.

Rohausbeute: 71 g (86 % d. Th.)

Nach Umkristallisation aus Ligroin/A-Kohle erhält man farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 67 - 68 °C.

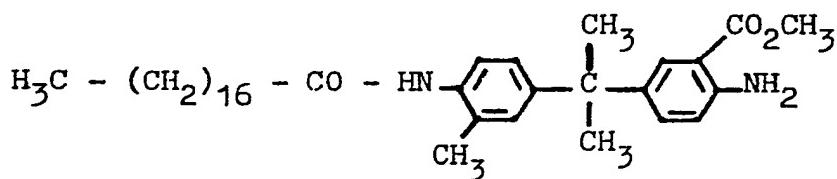
Analyse: C₃₅H₅₄N₂O₃ (550,80)

Berechnet: C 76,32 H 9,88 N 5,09

Gefunden : C 76,0 - 76,2 H 10,10 N 5,43 - 5,51

Das NMR-Spektrum sichert die Struktur.

Beispiel 2



2064305

19

2- ω -(Stearoylamido)-3-methyl-phenyl7-2- ω -amino-3-methoxy-carbonylphenyl7-propan

103,5 g N-(p-Isopropenyl-o-methyl-phenyl)-stearoylamid, 378 g Anthranilsäuremethylester und 12 g des Katalysators aus Beispiel 1 werden 6 Stunden auf 174 - 180 °C erhitzt. Nach Absaugen vom Katalysator wird der Überschuß an Anthranilsäuremethylester im Vakuum abdestilliert.

Rohausbeute: 132,9 g (94 % d. Th.).

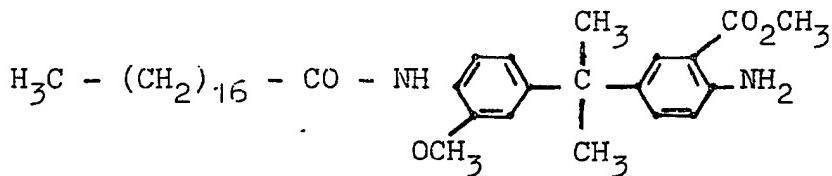
Nach Umkristallisation aus Ligroin erhält man ein gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 46 - 47 °C.

Analyse: C₃₆H₅₆N₂O₃ (564,82)

Berechnet: C 76,55 H 9,99 N 4,96

Gefunden : C 76,70 - 76,9 H 9,84 N 4,92 - 5,04

Beispiel 3



2- ω -(Stearoylamido)-3-methoxy-phenyl7-2- ω -amino-3-methoxy-carbonyl-phenyl7-propan

69 g N-(p-Isopropenyl-o-methoxy-phenyl)-stearoylamid, 242 g Anthranilsäuremethylester und 8 g des Katalysators aus Beispiel 1 werden 6 Stunden auf 170 - 178 °C erhitzt. Nach Absaugen vom Katalysator wird der Überschuß an Anthranilsäuremethylester im Vakuum abdestilliert.

Rohausbeute: 84 g (90 % d. Th.)

2064305

B

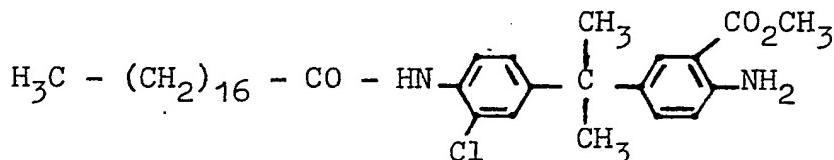
Nach Umkristallisation aus Ligroin erhält man ein hell-gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 75 - 79 °C.

Analyse: C₃₆H₅₆N₂O₄ (580,82)

Berechnet: C 74,44 H 9,72 N 4,82

Gefunden : C 74,30 - 74,60 H 9,68 N 4,58 - 4,73

Beispiel 4



2-4-(Stearoylamido)-3-chlor-phenyl-2-4-amino-3-methoxy-carbonyl-phenyl-propan

170 g N-(p-Isopropenyl-o-chlor-phenyl)-stearoylamid, 530 g Anthranilsäuremethylester und 15 g des Katalysators aus Beispiel 1 werden 8 Stunden auf 174 - 178 °C erhitzt. Nach Absaugen vom Katalysator wird der Überschuß an Anthranilsäuremethylester im Vakuum abdestilliert.

Rohausbeute: 224 g (quantitativ)

Nach Umkristallisation aus Petroläther erhält man farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 71 - 73 °C.

Analyse: C₃₅H₅₃ClN₂O₃ (585,26)

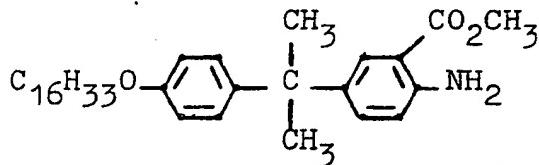
Berechnet: Cl 6,06

Gefunden : Cl 5,95 - 6,11

2064305

Beispiel 5

14

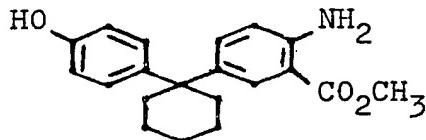


2-(4-Cetoxyphenyl)-2-(4-amino-3-methoxycarbonyl-phenyl)-propan

210 g dimeres p-Cetoxy-isopropenyl-benzol, hergestellt nach bekanntem Verfahren aus dimerem Isopropenylphenol und Cetylchlorid, werden mit 600 g Anthranilsäuremethylester und 25 g des Katalysators aus Beispiel 1 unter Stickstoff 30 Minuten auf 225 °C erhitzt. Man saugt warm ab und destilliert den überschüssigen Ester im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit Petroläther verrieben, gekühlt und abgesaugt.

Ausbeute : 160 g
Schmelzpunkt: 70 °C

Beispiel 6



1-(4-Hydroxy-phenyl)-1-(4-amino-3-methoxycarbonyl-phenyl)-cyclohexan

110 g p-Cyclohexenylphenol, 950 g Anthranilsäuremethylester, 10 g des Katalysators aus Beispiel 1 und 70 ml Xylol werden 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man saugt warm ab und

2064305

45

destilliert den überschüssigen Anthranilsäureester im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit Äther verrieben, gekühlt und abgesaugt.

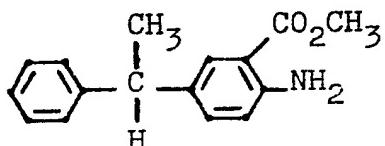
Man erhält 93 g hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 200 - 201 °C.

Analyse: C₂₀H₂₃N₀₃ (325,39)

Berechnet: C 73,82 H 7,12 N 4,30

Gefunden : C 73,10 - 73,40 H 7,01 N 4,07 - 4,33

Beispiel 7



1-(Phenyl)-1-(4-amino-3-methoxycarbonyl-phenyl)-äthan

52 g Styrol, 755 g Anthranilsäuremethylester, 10 g des Katalysators aus Beispiel 1 und 200 ml Xylol werden wie im Beispiel 3 umgesetzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Anthranilsäureesters wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Kp_{0,7} 171-175 °C

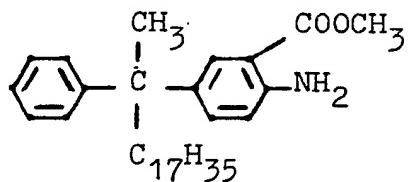
Ausbeute: 84 g (66 % d. Th.)

Analyse: C₁₆H₁₇N₀₂ (255,30)

Berechnet: C 75,27 H 6,71 N 5,49

Gefunden : C 75,40 H 6,55 N 5,30 - 5,56

Beispiel 8

16

2-Phenyl-2-[4-amino-3-methoxy-carbonylphenyl]-nonadecan

Man erhitzt in einer Destillationsapparatur unter Rühren 1 Mol Phenyl-methyl-heptadecyl-carbinol - das durch Grignardreaktion aus Phenyl-heptadecyl-keton leicht erhältlich ist - mit 5 Mol Anthranilsäuremethylester in 1 l Xylol auf 190 °C in Gegenwart von 30 g des Katalysators aus Beispiel 1. Das entstehende Wasser destilliert azeotrop mit dem Xylol ab. Nach 2 Stunden destilliert man den überschüssigen Ester im Hochvakuum ab und versetzt den Rückstand mit Methanol. Nach längerem Stehen scheiden sich meist Kristalle ab. Eine rasche Reinigung ist mittels Säulenchromatographie möglich (Kieselgel, Laufmittel: Chloroform).

Man erhält farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 73 °C.

Berechnet:	C 80,3 %	H 10,3 %	N 2,8 %
Gefunden :	C 79,9 %	H 10,6 %	N 3,0 %

Beispiel 9

Im folgenden soll die ausgezeichnete Viskositätsstabilisierung der erfindungsgemäßen Verbindungen für Polyamide gezeigt werden. Zu diesem Zweck wurde die nach Beispiel 1 hergestellte Verbindung monomerem Caprolactam zugesetzt und anschließend polymerisiert. Die relative Viskosität wurde in einer m-Kresol-Lösung, die 1 g Caprolactam in 100 ml m-Kresol gelöst enthielt, bestimmt.

2064305

M

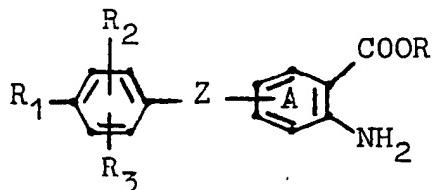
Zusatz der Verbindung gemäß
Beispiel 1 in Gew.-% bezogen auf
eingesetztes Caprolactam

Relative
Viskosität

0	4,93
0,1	3,95
1,0	3,37
3,0	2,41

Patentansprüche

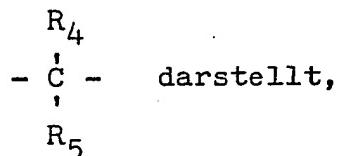
18

1. Kernalkylierte Anthranilsäureester der allgemeinen
Formel

worin

R $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Phenyl,R₁ Wasserstoff, OH, O-Alkyl ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) oder NH-CO-Alkyl ($\text{C}_1\text{-C}_{17}$) bedeuten,R₂ und R₃ gleich oder verschieden sein können, in o- oder m-Stellung zu R₁ stehen und Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, O-Alkyl ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) oder Halogen bedeuten,

Z in o- oder p-Stellung zur Aminogruppe des Kerns A steht und die Gruppierung

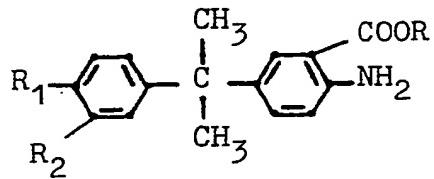


worin

R₄ $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, undR₅ Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Aryl ist, oderR₄ und R₅ gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen Ring darstellen,wobei, wenn R₄ und R₅ beide CH₃ sind, R₁ nicht Wasserstoff oder OH sein kann.

19

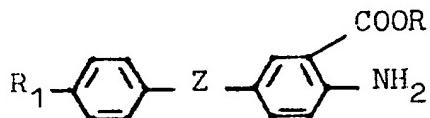
2. Kernalkylierte Anthranilsäureester gemäß Anspruch 1
der allgemeinen Formel



worin

R $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl oder Phenyl,}$ R₁ O-Alkyl ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$) oder NH-CO-Alkyl ($\text{C}_1\text{-}\text{C}_{17}$) undR₂ Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}\text{-Alkyl, O-Alkyl (C}_1\text{-}\text{C}_{18})$
oder Halogen bedeuten.

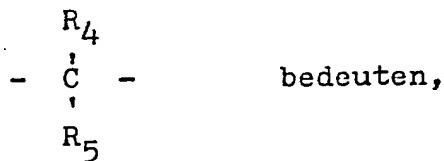
3. Kernalkylierte Anthranilsäureester gemäß Anspruch 1 der
allgemeinen Formel



worin

R $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4\text{-Alkyl oder Phenyl,}$ R₁ Wasserstoff oder OH und

Z die Gruppierung

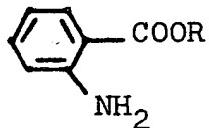


20

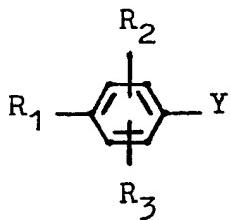
worin

 R_4 C_1-C_{18} -Alkyl und R_5 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl
bedeuten oder R_4 und R_5 gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6gliedrigen cycloaliphatischen Ring darstellen,wobei R_4 und R_5 nicht beide gleichzeitig CH_3 sein können.

4. Verfahren zur Herstellung kernalkylierter Anthranilsäureester, dadurch gekennzeichnet, daß man Anthranilsäureester der allgemeinen Formel

worin R C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl bedeutet,

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

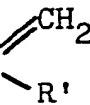


worin

 Y α -Hydroxy-isopropyl, - H C - OHAlkyl (C_1-C_{17})

2064305

24

Cycloalkenyl oder - C  bedeutet

und R' für H, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl steht, O

R₁ Wasserstoff, OH, O-Alkyl (C₁-C₁₈) oder NH-C-
Alkyl (C₁-C₁₇) bedeutet,

R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind, sich in
o- oder m-Stellung zum Substituenten R₁ befinden
und Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, O-Alkyl (C₁-C₁₈)
oder Halogen bedeuten, wobei, wenn Y α-Hydroxy-
isopropyl oder R' CH₃ sind, R₁ nicht Wasserstoff
oder OH sein kann,

in Gegenwart von sauren Tonerden bei Temperaturen von
100 - 235 °C umsetzt.